

# DIESEL ENGINE EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP7313882  
Publication date: 1995-12-05  
Inventor(s): NAGASHIMA KAZUHIRO; others: 02  
Applicant(s):: N E CHEMCAT CORP  
Requested Patent: ☐ JP7313882  
Application Number: JP19940131383 19940520  
Priority Number(s):  
IPC Classification: B01J27/18 ; B01D53/86 ; B01D53/94  
EC Classification:  
Equivalents:

## Abstract

**PURPOSE:** To eliminate the secondary pollution due to the catalyst, to reduce the discharging amount of particulates and to suppress the formation of sulfates from SO<sub>2</sub> by depositing zirconium phosphate as the catalyst component on a support having integrated structure.

**CONSTITUTION:** In this method, zirconium phosphate is deposited as the catalyst component on a support which has integrated structure consisting of a refractory metal oxide or refractory metal. As the refractory metal oxide, mullite, alpha-alumina, sillimanite, magnesium silicate, zirconia, pentahydrate, spodumene, alumina-silicates, etc., are exemplified. As the refractory metal, refractory iron-based alloys, refractory nickel-based alloys, refractory chromium-based alloys, etc., are exemplified. The zirconium phosphate has specific pore structure and a P/Zr molar ratio of 0.1 to 10, preferably about 0.5 to 5, and further, its crystalline structure has amorphous structure and/or three-dimensional layer structure or three-dimensional network structure.

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - I2

J1017 U.S. PRO  
10/000000  
10/070301  
02/14/02

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-313882

(43) 公開日 平成7年(1995)12月5日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 27/18	Z A B A			
B 0 1 D 53/86	Z A B			
53/94				
			B 0 1 D 53/ 36	Z A B
				1 0 4 B
			審査請求	未請求 請求項の数5 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-131383

(22) 出願日 平成6年(1994)5月20日

(71) 出願人 000228198

エヌ・イーケムキャット株式会社  
東京都港区浜松町2丁目4番1号

(72) 発明者 長島 和博

静岡県沼津市大岡985-1 リバティマン  
ションB-303

(72) 発明者 山田 貞二

静岡県富士宮市小泉2231-68

(72) 発明者 茅野 邦秀

静岡県駿東郡長泉町東野147-52

(74) 代理人 弁理士 押田 良久

(54) 【発明の名称】 ディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 触媒による二次公害の問題がなく、パティキュレート低減のために、SOFを除去でき、かつ、触媒入口温度が400℃以上でのSO<sub>2</sub>からサルフェートへの生成を抑制し得る手段を提供すること。

【構成】 一体構造を有する支持体上に、触媒成分としてリン酸ジルコニウムを担持させてディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒を構成し、目的を達し得た。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一体構造を有する支持体上に触媒成分としてリン酸ジルコニウムを担持してなることを特徴とするディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒。

【請求項2】 一体構造を有する支持体が、耐火性金属酸化物、又は、耐火性金属から構成されていることを特徴とする請求項1記載のディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒。

【請求項3】 リン酸ジルコニウムのP/Zrのモル比が0.1~1.0であり、その結晶構造が、非晶質、二次元層状構造、又は、三次元網状構造を有することを特徴とする請求項1記載のディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒。

【請求項4】 リン酸ジルコニウムの一体構造を有する支持体上での担持量が、支持体1リットル当たり20~200gであることを特徴とする請求項1記載のディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒。

【請求項5】 リン酸ジルコニウムを含むスラリーを調製する工程と、該スラリーを一体構造を有する支持体に担持させる工程と、これを焼成する工程とからなることを特徴とするディーゼル排ガス浄化用触媒の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ディーゼルエンジンから排出される排ガス中の炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)、及び、パティキュレート中に含まれる有機溶媒に可溶な成分(SOF)を除去し、パティキュレートの排出量を低減し、かつ、二酸化イオウ(SO<sub>2</sub>)からサルフェートへの生成を抑制することができるディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ディーゼルエンジン排ガスは、HC、CO、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)、及び、多量のパティキュレートを含んでいる。ここにパティキュレートは、煤を中心核に、未燃焼の軽油と潤滑油、及び、サルフェートが周りを覆ったような構造の微粒子状物質であり、構成成分としては、有機溶媒に可溶な成分(SOF)、有機溶媒に不溶な成分(I-SOF)とサルフェートに大別される。また、ディーゼルエンジン排ガス雰囲気は、酸素過剰である。ディーゼルエンジン排ガスは、三元触媒を装備したガソリンエンジン排ガスに比べてHC、COとくにNO<sub>x</sub>の排出量が多く、パティキュレート也多量に含み、しかも、パティキュレートの成分の1種であるSOF中に発癌性物質が含まれている。したがって、これは、社会的な問題であり、日本国内で1994年にNO<sub>x</sub>とともにパティキュレートの規制が導入され、さらに強化された規制値が長期目標として掲げられている。

【0003】 このために、ディーゼルエンジンの改良、

パティキュレート排出量の低減などが図られている。しかし、パティキュレート排出量を低減する方法としては、パティキュレートを捕集し、捕集量がある一定量になると再生処理を行うディーゼルパティキュレートフィルター(DPF)とパティキュレート中のSOF成分だけを低減するフロースルータイプ触媒がある。DPFは、パティキュレート自体の低減が可能であるために、従来はDPFがパティキュレート低減の主流であった。パティキュレート中のSOFの低減は、白金/アルミナなどの酸化触媒を利用すれば可能である。又、フロースルータイプ触媒をディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒として用い、パティキュレート排出量を低減させるためには、SOFを除去し、かつ、SO<sub>2</sub>からサルフェートへの生成を抑制する必要がある。フロースルータイプ触媒でSOFを除去し、かつ、SO<sub>2</sub>からサルフェートへの生成を抑制する白金/バナジウム/アルミナのディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒が報告されている(SAE Paper No. 930130)。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、ガソリンエンジン用の三元触媒では、ディーゼルエンジン排ガス雰囲気は酸素過剰であるためにHC、COは除去できるが、NO<sub>x</sub>の除去は困難である。又、三元触媒の使用ではパティキュレート中のSOFは除去できるが、排ガス中のSO<sub>2</sub>が酸化してサルフェートが生成し、結果的にパティキュレートの排出量を増加してしまう。したがって、ガソリンエンジン用のような三元触媒は使用できないという問題がある。

【0005】 又、ディーゼルエンジンの改良では、パティキュレート中のI-SOFの低減が可能となったが、NO<sub>x</sub>とパティキュレート排出量の低減はトレードオフの関係にあり、ディーゼルエンジンの改良だけでは、規制値とくに長期目標値までにそれぞれの排出量を下げるのは困難であるという問題があり、触媒によるパティキュレート排出量の低減が望まれている。

【0006】 さらにDPFは、再生処理の装置が必要なことや、再生の際の触媒担体の割れなど問題が多いこと、エンジン改良によるI-SOF低減が可能となったことから再生処理が不要なフロースルータイプ触媒が、ディーゼルエンジン排ガス用触媒として期待されるようになってきている。

【0007】 さらに、フロースルータイプの白金/バナジウム/アルミナ触媒でも、SO<sub>2</sub>からサルフェートへの生成を完全に抑制することは困難で、とくに、触媒入口温度が400℃以上では、サルフェートの生成によってパティキュレートが増加してしまうという問題がある。又、重金属であるバナジウムを使用しているために、ディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒として用いた際、バナジウムが排ガス中に飛散する可能性があり、二次公害が発生する問題がある。

【0008】本発明は、触媒による二次公害の問題がなく、バディキュレート低減のためにSO<sub>2</sub>を除去し得、かつ、触媒入口温度が400℃以上でのSO<sub>2</sub>からサルフェートへの生成を抑制し得る手段を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記問題を解決し、前記目的を達成する為に研究を重ねた結果、活性物質としてリン酸ジルコニウムを使用することによって目的を達し得ることを見出して本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の第1の実施態様は、一体構造を有する支持体上に触媒成分としてリン酸ジルコニウムを担持してなるディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒であり、第2の実施態様は、リン酸ジルコニウムを含むスラリーを調製する工程と、該スラリーを一体構造を有する支持体に担持させる工程と、これを焼成する工程とからなるディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒の製造方法である。

【0010】

【作用】以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】一体構造を有する支持体が、耐火性金属酸化物、又は、耐火性金属から構成されたものであり、その形状は、ハニカム、三次元網状構造を持った発泡体などである。一体構造を有する支持体を構成する耐火性金属酸化物としては、コージエライト、ムライト、 $\alpha$ -アルミナ、シリマナイト、ケイ酸マグネシウム、ジルコニア、ペントライト、スポジュメン、アルミナケイ酸塩などが挙げられその中の少なくとも1種類であり、耐火性金属としては、耐火性鉄基合金、耐火性ニッケル基合金、耐火性クロム基合金などが挙げられ、その中の少なくとも1種類を使用するものである。これらの一体構造を有する支持体のうち、コージエライトから構成されたハニカム状支持体をもっとも好ましく使用される。

【0012】リン酸ジルコニウムは、特異な細孔構造を有し、P/Zrのモル比は、0.1~10、好ましくは、0.5~5である。又、その結晶構造は、非晶質、二次元層状構造、又は、三次元網状構造を有する。非晶質としては、 $Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ 、 $ZrO(H_2PO_4) \cdot 2H_2O$ 、などを挙げることができる。二次元層状構造としては、 $Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 、 $Zr(HPO_4)_2$ などを挙げることができる。又、三次元網状構造としては、 $(H_3O)Zr_2(PO_4)_3 \cdot nH_2O$ などを挙げることができる。支持体へのリン酸ジルコニウムの担持量は特に限定されないが、好ましくは支持体1リットル当り20~200gであり、さらに好ましくは60~150gである。

【0013】このような触媒は、次のようにして製造することができる。すなわち、

スラリーの調整：リン酸ジルコニウム、純水、及び、任意のバインダとしてジルコニウム化合物たとえば酢酸

ジルコニル、リン酸化合物たとえばリン酸アンモニウム三水和物を粉砕機にて粉砕し、スラリーを生成させる。純水の量は、リン酸ジルコニウム1Kg当たり500~1600mlが好ましい。粉砕によって、スラリー中のリン酸ジルコニウムの平均粒子径は、0.1~10 $\mu$ にすることが好ましい。

【0014】生成したスラリーを容器に移し、純水を加えて所定の比重を有するスラリーとする。この比重は、たとえば、1.20~1.75g/mlとすることが好ましい。

【0015】スラリーの一体構造を有する支持体への担持：前記のようにして調製したスラリーの中に前記のような一体構造を有する支持体を浸漬し、たとえば1~60秒間浸漬付着させた後、セル内の余分なスラリーを空気流で取り除く。次に、スラリーを付着させた支持体をたとえば熱風、好ましくは20~100℃の熱風で、少なくとも50%の水分、好ましくは、90%の水分を取り除く。このようにして水分を除去した後に、200~900℃、好ましくは300~800℃の温度で10分間~10時間、好ましくは15~60分間、たとえば空気中で焼成する。焼成に当たり、支持体の温度を徐々に上げる時には、前記乾燥（水分の除去）を省略してもよい。

【0016】前記スラリー担持工程により、一体構造を有する支持体1リットル当たり、リン酸ジルコニウムをたとえば20~200g、及び、任意にジルコニウム化合物を酸化ジルコニウム換算0.1~20g、リン酸化合物を酸化リン換算で0.1~20gを担持させることができる。

【0017】

【実施例】次に、本発明の実施例を述べる。

#### 実施例 1

①スラリーの調製：非晶質のリン酸ジルコニウムを1Kg、酢酸ジルコニルを251g（酸化ジルコニウム換算；50g）、リン酸三アンモニウム三水和物を2g（酸化リン換算；1g）、及び、純水700mlを粉砕機に入れ、混合粉砕してスラリーを得た。粉砕時間は、スラリー中の粒子径の90%以上が、9.0 $\mu$ 以下となるまでとした。このスラリーに、純水を加えて比重を1.51g/mlに調製し、希釈スラリーを得た。

【0018】②触媒の調製：①で得たスラリー中に、直径143.8mm、長さ152.4mmの円筒形のコージエライト製モノリス担体（体積2.5リットル、400セル/in<sup>2</sup>）を5秒間浸漬し、これを希釈スラリーから引き上げた後、空気流にて余分なスラリーを取り除いた。さらに、30~60℃にて乾燥後、400℃にて30分間焼成し、触媒Aを得た。得られた触媒Aは、完成触媒1リットル当たり、非晶質のリン酸ジルコニウム120g、ジルコニウム化合物（酸化ジルコニウム換算；6g）、及び、リン化合物（酸化リン換算；0.1

g)を含んでいた。

【0019】③性能評価：②で得た触媒Aを自然吸気直噴式ディーゼルエンジン（4気筒、4000cc）の排気系に取り付け、燃料としてイオウ含有量0.05重量%の軽油を使用して、エンジン回転数3200r.p.m.一定としてトルクを調節することによって、触媒入口排ガス温度を400℃、及び、600℃とし、それぞれの温度における触媒入口と出口でのHC、CO、パティキュレート、SOF、及び、サルフェートを測定し、HC、CO、パティキュレート及びSOFは除去率、サルフェートは発生率を求めた。なお、排ガス中のパティキュレートの測定は、分流方式部分希釈トンネル（堀場社製）を用い、SOFは、分流方式部分希釈トンネルで補足したパティキュレートをジクロロメタン溶液で抽出し、パティキュレートの抽出前後の重量差から求めた。さらに、サルフェートは、SOF抽出後のパティキュレートを純水に入れ、超音波で抽出し、イオンクロマトグラフ（横河社製）を用いて分析した $\text{SO}_4^{2-}$ から換算した。結果を表1に示す。

#### 実施例 2

実施例1の①の工程において、非結晶質のリン酸ジルコニウムの代わりに、同量の二次元層状構造のリン酸ジルコニウムを用い、酢酸ジルコニルとリン酸三アンモニウム三水和物を添加しなかったことと、純水の添加量を700mlの代わりに1000mlとしたこと以外は、実施例1と同様に処理して、完成触媒1リットル当たり、二次元層状構造のリン酸ジルコニウム120gを含む触媒Bを得た。

【0020】得られた触媒Bについて、実施例1-③と同様にして性能評価を行い、その結果を表1に示す。

#### 実施例 3

実施例1の①の工程において、非晶質のリン酸ジルコニウムの代わりに、同量の三次元網状構造のリン酸ジルコニウムを用い、リン酸三アンモニウム三水和物を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様に処理して、完成

触媒1リットル当たり、三次元網状構造のリン酸ジルコニウム120g、ジルコニウム化合物（酸化ジルコニウム換算；6g）を含む触媒Cを得た。

【0021】得られた触媒Cについて、実施例1-③と同様にして性能評価を行い、その結果を表1に示す。

#### 比較例

① BET表面積が $150\text{m}^2/\text{g}$ 、及び、平均粒子径が $30\mu$ の活性アルミナ1.2Kgをミキサーに入れ、活性アルミナをかきまぜながら、白金5gを含む水酸化白金酸のアミン水溶液420mlを少量づつ滴下し、均一に分散させた。次に、10重量%の酢酸160mlを少量づつ滴下し、均一に分散させ、白金を含有するアルミナ粉末を調製した。

【0022】② ①の工程で得た白金を含む活性アルミナを1000g、90重量%酢酸142ml、及び、純水800mlを粉碎機に入れ、混合粉碎してスラリーを得た。粉碎時間は、スラリー中の粒子径の90%以上が、 $9.0\mu$ 以下となるまでとした。得られたスラリーに、純水を加え、比重を $1.54\text{g}/\text{ml}$ に調製し、希釈スラリーを得た。

【0023】③ ②の工程で得た希釈スラリーに、直径143.8mm、高さ152.4mmの円筒形のコージエライト製モノリス担体（体積2.5リットル、400セル/ $\text{in}^2$ ）を5秒間浸漬し、希釈スラリーから引き上げた後、空気流にて余分なスラリーを取り除いた。さらに、 $30\sim 60^\circ\text{C}$ にて乾燥後、 $400^\circ\text{C}$ にて30分間焼成し、触媒Dを得た。この触媒Dは、完成触媒1リットル当たり、白金0.5g、活性アルミナ120gを含んでいた。

【0024】④ 得られた触媒Dについて、実施例1-③と同様にして性能評価を行い、その結果を表1に示す。

【0025】

【表1】